

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.

1300 I STREET, N. W.
WASHINGTON, DC 20005-3315

202 • 408 • 4000
FACSIMILE 202 • 408 • 4400

WRITER'S DIRECT DIAL NUMBER:

(202) 408-4020

September 7, 2000

ATTORNEY DOCKET NO.: 08038.0024

Box Patent Application
Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

New U.S. Patent Application

Title: SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MAKING IT
being a **Continuation** of PCT International Application No. PCT/JP00/01664,
filed March 17, 2000.

Inventor: Noriaki FUKIAGE

Sir:

We enclose the following papers for filing in the United States Patent and Trademark Office under 35 U.S.C. 111(a) as a **Continuation** application of PCT International Application No. PCT/JP00/01664, filed March 17, 2000, which claimed priority of Japanese Patent Application No. 1999-76224, filed March 19, 1999.

The application, which is not in the English language is enclosed, for filing in the United States Patent and Trademark Office in connection with the above-referenced application in accordance with 37 C.F.R. §1.52(d) and §608.01 of the MPEP, Filing of Non-English Language Applications:

1. A check for \$730.00 representing a \$690.00 filing fee and \$40.00 for recording the Assignment.
2. Non-English Application - 21 pages, including 1 independent claim and 13 claims total.
3. Drawings - 15 sheets of drawings containing 21 figures.

JC903 U.S. PTO
09/657055
09/07/00

TOKYO
011•813•3431•6943
BRUSSELS
011•322•646•0353

09/10/00

09/07/00

Assistant Commissioner for Patents

September 7, 2000

Page 2

4. Declaration and Power of Attorney.
5. Recordation Form Cover Sheet and Assignment to TOKYO ELECTRON LIMITED.
6. Information Disclosure Statement and Information Disclosure Citation, PTO 1449 with cited documents attached.

Applicant claims the right to priority based on Japanese Patent Application No. 1999-76224, filed March 19, 1999.

An English translation of the non-English language papers will be filed in the U.S. Patent and Trademark Office within the required time period.

Please accord this application a serial number and filing date and record and return the Assignment to the undersigned.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional filing fees due and any other fees due under 37 C.F.R. § 1.16 or § 1.17 during the pendency of this application to our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By: 

David W. Hill

Reg. No. 28,220

ERNEST F. CHAPMAN
Reg. No. 25,961

DWH/FPD/rgm
Enclosures

半導体装置及びその製造方法

技術分野

本発明は、配線層を銅により形成した半導体装置において、配線層から絶縁膜への銅の拡散を防止する技術に関する。

発明の背景

半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 n 番目の配線層と $n+1$ 番目の配線層との間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

従来より配線層としてはアルミニウム (Al) 層が用いられているが、近年 Al より低抵抗であり、エレクトロマイグレーションに強い銅 (Cu) を配線材料として用いることが検討されている、この Cu は拡散係数が Al よりもはるかに大きく、シリコン及び酸化膜中に拡散しやすい。

このため Cu を配線に使用する場合には、デバイスへの Cu 拡散を防ぐために、絶縁膜と Cu 配線層との間に例えば 200 オングストローム程度の厚さのバリア膜を形成する必要がある。バリア膜の材料としては、TiN、Ta₂N₅、WN 等を用いることが考えられているが、近年の半導体デバイスの集積度の向上に伴ってビアホール等のアスペクト比が大きくなってきていることから、よりカバレッジの良い WC_xN_y を用いることが提案されている (例えば特開平 10-209073 号参照)。

ここに開示された技術は、WF₆、W(N(CH₃))₆ もしくは W(N(C₂H₅))₆ 等の W を含む原料ガスと CH₄ 等の炭化水素ガスと、窒化プラズマ等の窒素供給源とを反応させて、アモルファス構造の WC_xN_y の薄膜を堆積させるというものである。

しかしながら上述の方法で得られるWC_xN_y膜は、アモルファス構造であるため、温度に応じてアモルファス構造から結晶化し、この膜の構造変化によってバリア性が劣化してしまうという問題がある。

本発明の目的は、バリア性の高い銅拡散防止膜を備えた半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

銅拡散防止膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の膜であることが好ましい。銅拡散防止膜の結晶性が高いほどバリア性は高くなる。結晶性はピークの半値幅で表現することができる。銅拡散防止膜は、前記36度以上38度以下の第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下であることが好ましく、前記42度以上44度以下の第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下であることが好ましい。

また、本発明は、タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において、36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、銅拡散防止膜を形成する際のプロセス温度を250℃以上、好ましくは250℃～500℃とした半導体装置の製造方法を提供する。

更に、本発明は、タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折におい

本発明による方法を実施する際には、高周波と磁界の相互作用によりプラズマを発生させ、このプラズマを用いてガスをプラズマ化することが好適である。

図15は、WCN膜のCとNの組成比と密着性との関係を示す表である。

図17は、 CF_4 流量とカバレッジとめ関係を示す表である。

図 1 9 は、WCN 膜の成膜処理を行うための平行平板形プラズマ装置の構成を略的に示す図である。

図 20 は、プロセス温度およびプロセス圧力と得られる WCN 膜の比抵抗との関係を説明するグラフである。

好適な実施形態の説明

またCu配線層15、16やCu接続層17、18とSiO₂膜11～14との間、つまりCu配線層15、16やCu接続層17、18の側壁及び底壁には、WとCとNとを含む結晶質の膜であるWCN膜よりなり、例えば200オングストローム程度の厚さの銅拡散防止膜であるバリア膜2が形成されている。さらにこの例では上下に隣接するSiO₂膜同士の間には例えば200オングストローム程度の厚さのSiN膜19が形成されている。

続いてこのような半導体装置の製造方法の一例について図2～図4を参照して説明する。まず図2(a)に示すように、基板3の表面にSiO₂膜11を形成する。このSiO₂膜11は例えば後述するECR（電子サイクロトロン共鳴）を利用したECRプラズマ装置（図5参照）において、例えばプラズマガスとしてArガス、成膜ガスとしてSiH₄ガスとO₂ガスとを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。

この装置でSiO₂膜11を形成するときには、予め所定の真空雰囲気に維持された、真空容器4内の成膜室4Bに設けられた載置台45上に基板、例えば半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）10を載置する。そして、プラズマ室4Aにプラズマガス供給管48を介してプラズマガス、例えばArガスを導入する。そして高周波電源部41から真空容器4内に例えば2.45GHzのマイクロ波Mを供給すると共に、主電磁コイル44aと補助電磁コイル44bとにより磁場Bを形成する。続いて成膜室4Bに成膜ガス供給部49を介して成膜ガスを導入し、この後、載置台45に高周波電源部46よりバイアス電圧を印加する。こうして成膜ガスを電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化して成膜処理を行う。

この後図 2 (c) に示すように、ビアホール 31 が形成された SiO₂ 膜 11 の表面全体に WCN 膜 2 を形成する。そのときには、プラズマガスとして例えば Ar (アルゴン) ガス、成膜ガスとしてタングステン (W) と窒素 (N) と水素 (H) と炭素 (C) とを含むガス、例えば WF₆ ガスと N₂ ガスと C₂H₄ ガスと H₂ ガスとを用いる。具体的なプロセス条件の一例は、マイクロ波電力 2.7 kW、

次いで図 3 (c) に示すように、例えば図 2 (b) に示す工程と同様の手法にて、 SiO_2 膜 12 表面の Cu の配線を形成しようとする部分に Cu を埋め込むためのトレンチ 33 を形成する。続いて図 4 (a) に示すように、例えば図 2 (c)

この後図4（b）に示すように、WCN膜2の表面にCu層34を形成して、トレンチ33にCuを埋め込む処理を行った後、図4（c）に示すように、CMP処理を行なってCu配線層15を形成する。

ここで、実際にWCN膜を形成し、その膜の特性をX線回折法により測定してみた。なお、WCN膜は、図5に示すECRプラズマ装置を用いて、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量が $\text{HF}_6/\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2/\text{Ar}=8.3/8.3/4.2/83.3/100$ (いずれも単位はsccm)、ウエハ温度330℃、プロセス圧力0.26Paのプロセス条件で形成した。その結果、このWCN膜は結晶質であることが確認された。つまりX線回折法にて、CuのX線管球を使用してWCN膜を測定したところ、図6に示すように、36.577度と42.363度にピークを持つスペクトルが得られた。

続いてWCN膜の結晶性と銅拡散防止性（バリア性）との関係を確認するため

なお、バリア性は、下記の方法で評価した。すなわち、まずシリコン基板上に500オングストロームの厚さのWCN膜を上記プロセス条件で成膜し、このWCN膜の上に5000オングストロームの厚さのCuをスパッタ法にて成膜したサンプルを作成した。このサンプルをN₂雰囲気中で600℃の温度で30分アニールしたものについてSIMS（二次イオン質量分析法）によりCu、WCNおよびSiの量の分析を行なった。また、同サンプルについてアニール後のCuの表面を顕微鏡で観察した。

図8において、WCN膜の結晶性は、WCN膜に起因するX線回折における2つのピークの半値幅で示している。また、WCN膜のバリア性は、前述した顕微鏡観察により評価したものである。バリア性は○、△、×の三段階で評価した。○はバリア性が「優れている」、△はバリア性が「許容範囲内である」、×はバリア性が「悪い」ことをそれぞれ示している。図10はCuがシリコン基板まで拡散することによりCu表面にピットPが生じる様子を模式的に示したものである。図10(a)のようにCu表面にピットPが大量に発生している場合はバリア性が「悪い」(×)、図10(b)のようにピットPが少ない場合にはバリア性が「許容範囲内」(△)、図10(c)のようにピットPの発生が認められない場

合はバリア性が「優れている」（○）と評価した。

図7に示すように、 C_2H_4 の流量の増加に伴い、第1のピーク及び第2のピーク共に半値幅が大きくなることが確認された。ここで半値幅が狭いほど結晶性が良いためということは既知であり、 C_2H_4 の添加量が少ないほど結晶性が良好になることがわかる。

また図8より、第1のピークの半値幅が3.1以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に2.3以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が優れていることがわかる。また、第2のピークの半値幅が2.5以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に1.8以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が優れていることがわかる。既述のように半値幅が狭いほど結晶性が良いことから、結晶性が良好なWCN膜はCuに対するバリア性も良好であることがわかる。

さらに図9の分析結果では、横軸はサンプルの深さ方向の位置、縦軸は単位体積中におけるCu等のイオンの数をそれぞれ示している。図9から、「CuはWCN膜の表面もしくはその途中まで存在するもののある深さで止まっており、Si基板に相当する深さでは存在していない」ということがわかる。この結果からもCuはSi基板へは拡散しないことが認められ、WCN膜のバリア性が高いことがわかる。

このように結晶質のWCN膜はバリア性が良好である。その理由は、結晶の配列により膜が緻密になっており、Cuが通り抜けにくいと考えられる。また結晶質であることから温度上昇に伴う膜の構造変化が起こらず、これによりバリア性の変化が起こらないからと考えられる。

ところで、上述のプロセスでは、WCN膜の成膜ガスとして C_2H_4 を添加しているが、この C_2H_4 は二重結合を持つ炭化水素ガスである。ここで、このような二重結合や三重結合の炭化水素ガスを添加した場合のWCN膜の結晶性とバリア性への影響を確認する実験を行った。図5に示すECRプラズマ装置を用いて、マイクロ波電力2.0 kW、主電磁コイル電流8.3 A、補助電磁コイル電流0 A、ウエハ温度330℃、プロセス圧力2.5～2.8 Paのプロセス条件でWCN

膜を形成した。この際プラズマガスとしてArガスを用い、炭化水素以外の成膜ガスとしてWF₆ガスとN₂ガスとH₂ガスを用い、炭化水素ガスとして一重結合を有するC₂H₆ガス、二重結合を有するC₂H₄ガスおよび三重結合を有するC₂H₂ガスのいずれかを用いてWCN膜を形成した。導入ガスの流量はWF₆/N₂/炭化水素ガス/H₂/Ar = 8.3/8.3/8.3/83.3/100（いずれも単位はsccm）とした。こうして得られた各々のWCN膜についてX線回折を行うと共に、上述の方法にてCuに対するバリア性を確認した。

その結果を図11に示す。第1および第2のピークとも半値幅はC₂H₂ガス<C₂H₄ガス<C₂H₆ガス

の順で大きくなることがわかった。すなわち二重結合や三重結合を持つ炭化水素ガスを用いる方が一重結合持つ炭化水素ガスに比べて結晶性が良くなること、そしてこれに対応してCuに対するバリア性も向上することがわかる。

図8および図11に示す実験結果を併せて考察すると、Cuに対するバリア性に関しては、第1のピークの半値幅が3.2以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に2.3以下の場合にはバリア性が優れていること、第2のピークの半値幅が2.6以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に1.8以下の場合にはバリア性が優れていることがわかった。

上述の手法にて形成されたWCN膜は、バリア性のみならずカバレッジも良好である。ここでカバレッジとは、図12に示ように、凹部の肩部の膜厚をA、凹部の側壁の膜厚をB、凹部の底壁中央部の膜厚をCとしたときに、B/AおよびC/Aで示される指標であり、この値が大きい程カバレッジが良好ということになる。

ここで、従来からバリア膜として考えられていたWN膜とWCN膜とについて、アスペクト比が5.2（深さが2.2μm、幅が0.425μm）の凹部に対しての成膜カバレッジについて比較する実験を行った。

この際、WCN膜の成膜は、図5に示すECRプラズマ装置を用いて行い、プロセス条件は、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆/N₂/C₂H₄/H₂/Ar = 8.3/

このように凹部の側壁部のカバレッジが良好になると、当該側壁部のWCN膜

の膜厚が大きくなるので、Cu配線層と当該Cu配線層が形成されているSiO₂膜との間で、Cu配線層の横方向への拡散が抑えられるという効果が得られる。

さらに上述の手法にて形成されるWCN膜は絶縁膜に対する密着性が良好である。ここでWCN膜及びWN膜のSiO₂膜及びSiN膜に対する密着性について比較する実験を行った。ここで密着性の評価対象となる相手をSiO₂膜とSiN膜としたのは、図1に示す半導体装置においてWCN膜と接触するのはこれらの膜だからである。

カバレッジの比較試験の際と同様のプロセス条件でWCN膜とWN膜とを形成し、スタッドプル法により密着力を測定した。その結果、図14に示す結果が得られ、SiO₂膜及びSiN膜に対してはWCN膜の方が密着性大きいことが認められた。このようにWCN膜の密着性が良好である理由は、WCN膜のCとSiO₂やSiN膜のSiとの結合性が良く、WCN膜とSiO₂膜等との間にC-Si結合が生成され、この結合により両者の間の剥離が抑えられるためと考えられる。このようにSiO₂膜やSiN膜等のWCN膜が接触している絶縁膜との密着性が良好になると、両者の間の膜剥がれが抑えられるという効果が得られる。

続いてWCN膜のC及びNの組成比と密着性との関係を確認するために次のような実験を行った。ここでは、プラズマガスとしてArガス、成膜ガスとしてWF₆ガスとC₂H₄ガスとN₂ガスとH₂ガスとを用いた。図5に示すECRプラズマ装置を用いて、プロセス条件、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、ウエハ温度330℃、プロセス圧力0.27PaにてWCN膜を形成した。この際、WF₆ガスの流量は8.3sccm（一定）、H₂ガスの流量は83.3sccm（一定）とし、C₂H₄ガスの流量を0sccm～41.7sccm、N₂ガスの流量を0sccm～16.7sccmの範囲で変化させた。これにより、C/W比が0～1.23、N/W比が0～0.79の組成の異なるWCN膜を形成した。そして各条件にて作成したWCN膜のSiO₂膜及びSiN膜に対する密着性を、スタッドプル法により測定した。

その結果を図15及び図16に示す。図16中縦軸はC/W比、横軸はN/W比をそれぞれ示しており、(○)はSiO₂膜及びSiN膜に対する密着性が各々3

k p s i 以上のであることを、(×)は3 k p s i 以下であることを示している。

この結果より、WCN膜とSiO₂膜及びSiN膜との間の密着性はC及びNの組成比に依存し、SiO₂膜及びSiN膜に対して3 k p s i 以上の密着性を得るためには、 $0.12 < C/W < 1.23$ の範囲、 $0 < N/W < 0.49$ の範囲に設定することが望ましいことがわかった。

また上述の手法で形成されたWCN膜は、WN膜に対して低抵抗である。このことを確認する試験を行った。カバレッジを評価した際と同一のプロセス条件で、1000オングストロームの厚さのWCN膜とWN膜を形成した。そしてこれらWCN膜とWN膜のそれぞれ面内の49ポイントについて比抵抗を測定した。その平均値は、WCN膜が $145 \mu\Omega\text{cm}$ 、WN膜は $237 \mu\Omega\text{cm}$ であった。

なお、本発明のWCN膜は、成膜ガスのうちのCを含むガスとして、炭化水素ガスの代わりにCとFとの化合物ガス(以下「CF系ガス」という)例えばCF₄ガスを用いてもよく、この場合にはカバレッジをさらに向上させることができる。

ここで炭化水素ガスを用いてWCN膜を形成する場合と、CF系ガスを用いてWCN膜を形成する場合とについて、アスペクト比が5.2の凹部に対しての成膜カバレッジを比較する実験を行った。

CF系ガスを用いてWCN膜を形成する際には、図5に示すECRプラズマ装置を用い、プロセス条件は、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がWF₆/N₂/CF₄/H₂/Ar = 8.3/8.3/0~16.7/83.3/100(いずれも単位はsccm)、ウェハ温度330℃、プロセス圧力2.5~2.7Paとした。この際CF₄ガスの流量を0sccm~16.7sccmの範囲で変化させた。一方、炭化水素ガスを用いた場合のプロセス条件は、先に述べたカバレッジ評価試験の場合と同一とした。

その結果を図17に夫々示す。これによりCF系ガスを用いてWCN膜を形成することにより、凹部の全ての部位においてカバレッジが向上することが認められた。この理由は、C₂H₄よりもCF₄の方が気相中でのWCN形成反応が少なく、表面反応が多くなっているためと考えられる。

さらに本発明では、バリア膜をWC膜により形成するようにしてもよい。このWC膜はWとCとを含む膜をいい、膜の組成は WC_x で示されるものであって、この組成は後述する成膜ガスの流量比を変えることにより所定の範囲に設定することができる。

上述のプロセス条件でWC膜を生成した。このWC膜のCuのバリア性を確認するためにSIMS分析を行った。その結果、図18に示すように、CuはSi基板へは拡散しないことが認められた。これによりWC膜は、WCN膜と同様にバリア性が高いことが理解される。

本発明による半導体装置では、層間絶縁膜としてSiO₂膜の他に、SiOF膜や

CF膜等を用いるようにしてもよい。前記CF膜は低比誘電率の膜として着目されているが、密着性が低いという問題があるので、このCF膜とWCN膜との密着性について次のように評価した。

SiN膜の表面に7000オングストロームのCF膜を形成し、このCF膜の表面に1000オングストロームのWCN膜を形成したサンプルを作成した。

WCN膜の表面にテープを貼って当該テープを剥がし、テープを剥がすときにCF膜とWCN膜との間で剥離が起こるかどうかを目視で確認した。比較のために、WCN膜の代わりにWN膜を形成したサンプルにても同様の評価を行った。

この結果CF膜とWCN膜の間では剥離が認められなかったが、CF膜とWN膜との間で剥離が認められ、WCN膜はWN膜よりもCF膜に対する密着力が大きいことがわかった。この際WCN膜とWN膜のプロセス条件は、上述のカバレッジの評価の場合と同様とした。またCF系ガスを用いて形成したWCN膜及びWC膜について同様の評価を行ったところ、これらの膜とCF膜の間では剥離が認められなかった。

このようにWCN膜とCF膜との密着性は良好であるが、CF膜等の層間絶縁膜との表面に数十オングストロームのWCN膜やWC膜を形成し、この表面にWN膜を形成するようにしても良好な密着性が得られる。

さらにまた本発明では、WCN膜の成膜ガスである、Wを含むガスとしては、WF₆ガス以外にWC₁₆ガス、(C₅H₅)₂WH₂ガス、[(CH₃)₂N]₆W₂ガス、W[N(CH₃)₂]₆ガス、W[N(C₂H₅)₂]₆ガス、(C₃H₇C₅H₅)₂WH₂ガス等を用いることができる。また炭化水素ガスとしては、C₂H₄ガス、C₂H₂ガス、C₂H₆ガス以外に、CH₄ガスやC₆H₆ガス、(C₆H₅)CH₃ガス等を用いることができる。さらにNとHとを含むガスとしてNH₃ガスを用いることができる。またCF系ガスとしては、CF₄ガス以外に、C₂F₆ガス、C₄F₈ガス、C₅F₈ガス、C₆F₆ガス、C₆F₁₀ガス、C₆F₅CF₃(パーフロロトルエン)ガス等を用いることができ、C₂H₂F₄ガス、CHF₃ガス、C₂H₂F₂ガス、C₆H₄(CF₃)₂(1,4-ビストリフロロメチルベンゼン)ガス等のCHF系ガスを用いてもよい。

さらに本発明では、プラズマ源としてECRを用いてWCN膜を形成したが、プラズマ源としては、例えばICP (Inductive Coupled Plasma) 等と呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界及び磁界を処理ガスに与える方法等によりプラズマを生成する装置を用いてもよい。さらにヘリコン波プラズマ等と呼ばれている例えば13.56MHzのヘリコン波と磁気コイルにより印加された磁場との相互作用によりプラズマを生成する装置や、マグネトロンプラズマ等と呼ばれている2枚の平行なカソードにほぼ平行をなすように磁界を印加することによってプラズマを生成する装置を用いてもよい。

WCN膜を成膜する際のプロセス条件は、上部電極に60MHzで1.5kW、RF電力を与え、（下部電極にはRF電力は与えなかった）、導入ガスの流量がWF₆/N₂/C₂H₄/H₂/Ar=8.3/8.3/4.2/83.3/100

(いずれも単位は sccm)、ウエハ温度 360°C 、プロセス圧力 0.7 Pa とした。その結果、ECRプラズマ装置を用いた場合と、ほぼ等しい特性を持つ WCN膜が得られることが確認できた。

最後に、WCN膜の結晶性に与えるプロセス温度（ウエハ温度）およびプロセス圧力の影響について試験を行った。その結果について説明する。WCN膜の成膜は、図5に示すECRプラズマ装置を用いて行い、プロセス条件のうち、ウエハ温度を $209\sim 476^\circ\text{C}$ の範囲で、プロセス圧力を $0.33\sim 20\text{ Pa}$ の範囲で、マイクロ波電力を $1\sim 4\text{ kW}$ の範囲で変化させた。他のプロセス条件は、主電磁コイル電流 79 A 、補助電磁コイル電流 0 A 、導入ガスの流量が $\text{WF}_6/\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2/\text{Ar}=4.7/2.3/4.7/93/100$ （いずれも単位は sccm ）で一定とした。その結果得られたデータに基づいて、プロセス圧力およびプロセス温度と比抵抗との関係を示したのが図20のグラフである。

また、図5に示すECRプラズマ装置を用いて、プロセス条件のうち、ウエハ温度を $209\sim 476^\circ\text{C}$ の範囲で、プロセス圧力を $0.33\sim 20\text{ Pa}$ の範囲で変化させ、他のプロセス条件は、マイクロ波電力を 2.7 kW 、主電磁コイル電流 79 A 、補助電磁コイル電流 0 A 、導入ガスの流量が $\text{WF}_6/\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2/\text{Ar}=4.7/2.3/4.7/93/100$ （いずれも単位は sccm ）で一定として、WCN膜の成膜を行った。その結果得られたデータに基づいて、比抵抗と第1および第2のピークとの関係を示したのが図21の表である。

まず、図21を参照すると、比抵抗が小さくなるほど、第1および第2のピークの半値幅が小さくなってゆくこと、すなわち膜の結晶性が高くなってゆくことがわかる。ここで、図21を図8と比較参照する。図8には、第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ 3.10 および 2.50 の場合にバリア性が許容範囲であることが示されている。一方、図21には第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ 3.05 および 2.39 の場合の比抵抗が $347\ \mu\Omega\text{cm}$ であることが示されている。このことから、比抵抗が少なくとも $347\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下の場合には、バリア性は許容範囲内にあることがわかる。また、値 3.10 と値 3.05 との差、値 2.50 と値 2.39 の差を考慮すると、比抵抗は少なくとも 35

0 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下であれば、許容できるバリア性を持ったWCN膜を得ることができると結論付けられる。また、図8には、第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ2.30および1.80の場合にバリア性が優れていることが示されている。一方、図21には第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ2.31および1.65の場合の比抵抗が275 $\mu\Omega\text{cm}$ であることが示されている。このことから、比抵抗が少なくとも275 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下の場合には、バリア性は優れていることがわかる。

以上の前提のもとで図20のグラフを検討する。図20のグラフにおいて、縦軸は比抵抗であり、横軸はプロセス圧力およびプロセス温度である。図20からわかるように、比抵抗を350 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下とするには、すなわち許容範囲のバリア性を有するWCN膜を得るためにはプロセス圧力を10 Pa以下とすればよいことがわかる。また、プロセス圧力が5.8 Paのときに比抵抗が274.7 $\mu\Omega\text{cm}$ となることから、優れたバリア性を有するWCN膜を得るためにはプロセス圧力を5 Pa以下とすればよいことがわかる。なお図20のグラフのみを見ると、WCN膜の結晶性を高めるためにはプロセス圧力は低いほどよいと思われるが、実際にはプロセス圧力が低すぎるとプラズマの生成に問題が生じてくるため、プロセス圧力は0.05 Pa以上であることが好ましい。

同様に図20からわかるように、比抵抗を350 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下とするには、すなわち許容範囲のバリア性を有するWCN膜を得るためにはプロセス温度を250℃以上とすればよいことがわかる。なお、優れたバリア性を有するWCN膜を得るためにはプロセス温度を300℃以上とすることが好ましい。なお、図20からはプロセス温度が高いほど優れたバリア性を有するWCN膜が得られることがわかるが、プロセス温度の上限は500℃以下とすることが好ましい。その理由は、WCN膜より前に形成される他の層、例えば下層のCu配線層、最下層のトランジスタのP等のドーパした拡散層の特性を変化させるからである。

請 求 の 範 囲

1. 基板上に形成された絶縁膜と、
前記絶縁膜上に形成された銅からなる配線層と、
前記配線層から絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、前記絶縁膜と前記配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする半導体装置。
2. 前記銅拡散防止膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の膜であることを特徴とする、請求項1記載の半導体装置。
3. 前記銅拡散防止膜は、前記36度以上38度以下の第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下である結晶質の膜であることを特徴とする、請求項2に記載の半導体装置。
4. 前記銅拡散防止膜は、前記42度以上44度以下の第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下である結晶質の膜であることを特徴とする、請求項2に記載の半導体装置。
5. 基板上に形成された絶縁膜と、
前記絶縁膜の上に形成された銅よりなる配線層と、
タングステンと炭素とを含む膜よりなり、前記配線層から前記絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、前記絶縁膜と前記配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする半導体装置。
6. タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において、36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、
前記銅拡散防止膜を形成する際のプロセス温度を250℃以上とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

8. タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、

9. 前記プロセス圧力を5 p a以下とすることを特徴とする、請求項8に記載の半導体装置の製造方法。

11. 炭化水素ガスは多重結合を有することを特徴とする、請求項6乃至9のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

13. 高周波と磁界の相互作用によりプラズマを発生させ、このプラズマを用いてガスをプラズマ化することを特徴とする請求項6乃至9のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

要 約 書

本発明は、Cuを配線材料として用いる場合に、絶縁膜へのCuの拡散を抑えることができる拡散防止膜を提供することを目的としている。この目的は拡散防止膜を結晶質のWCN膜により形成することにより達成される。このWCN膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有し、第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下、第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下である。このWCN膜はカバレッジが良好であるので、アスペクト比の高い凹部にも厚いバリア膜を形成することができる。

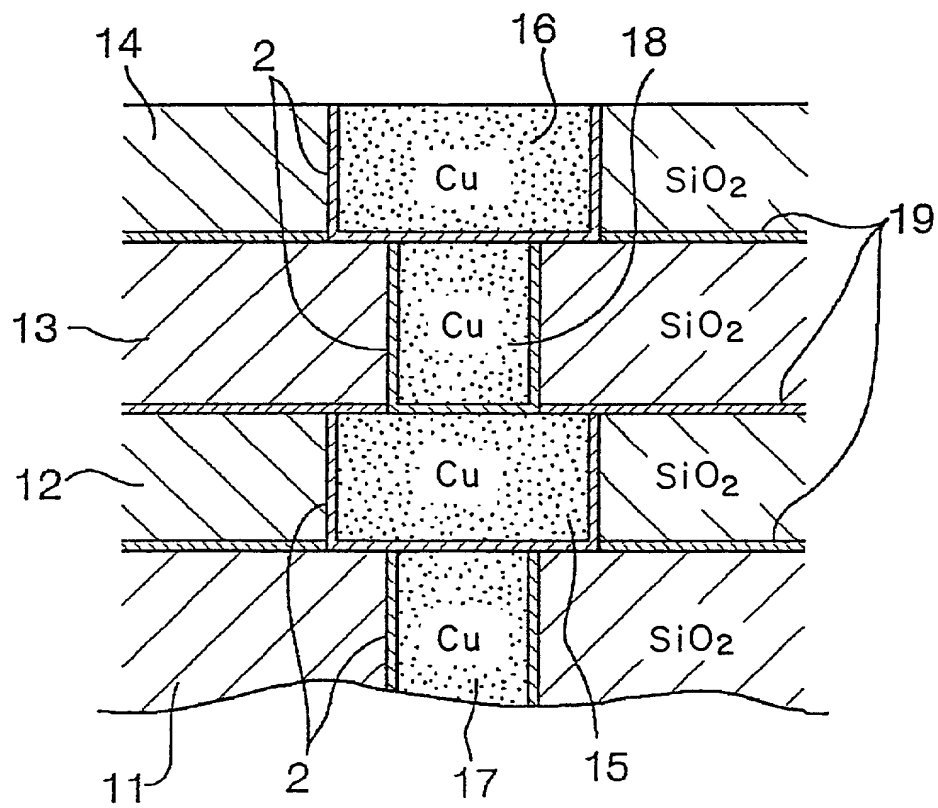


FIG. 1

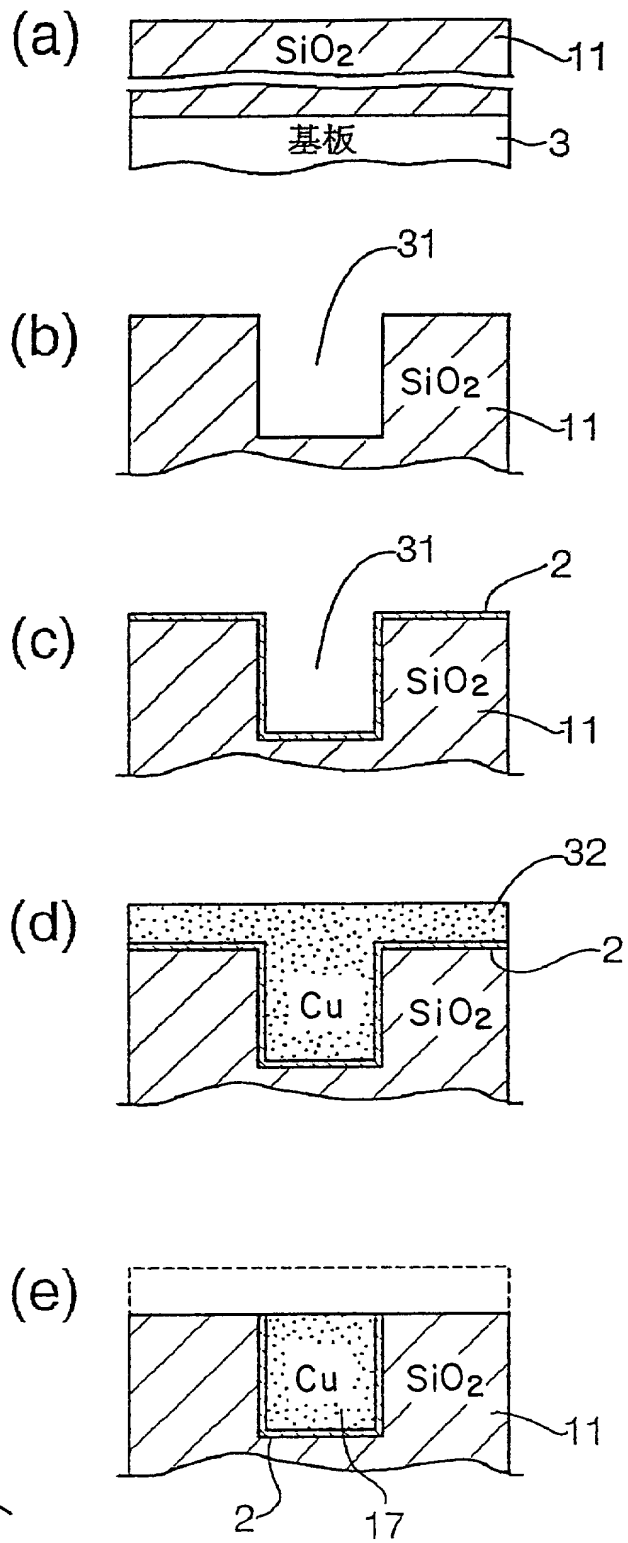
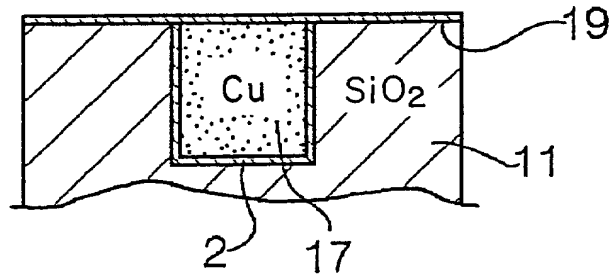
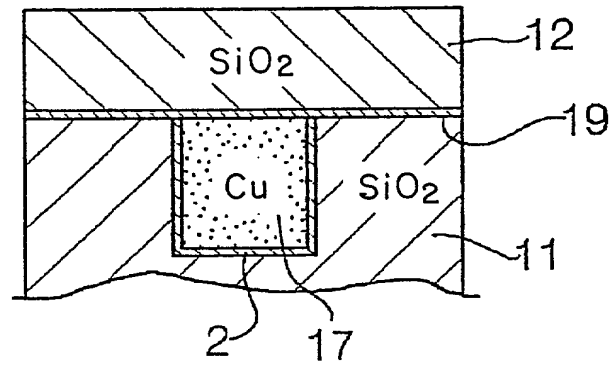


FIG. 2

(a)



(b)



(c)

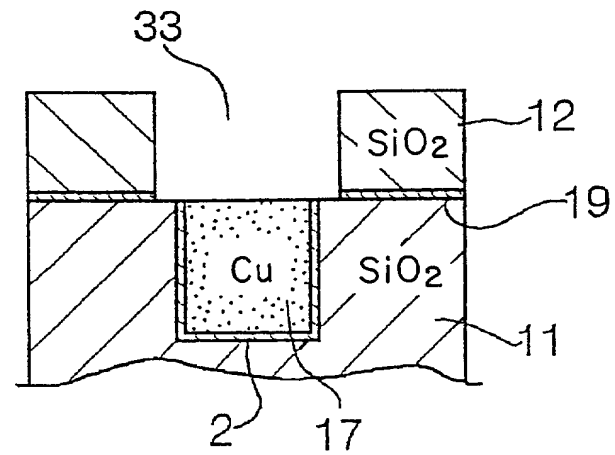
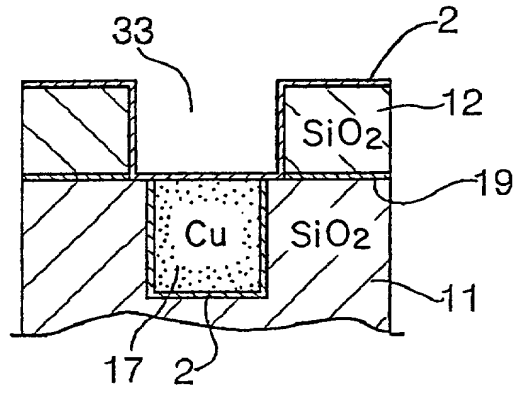
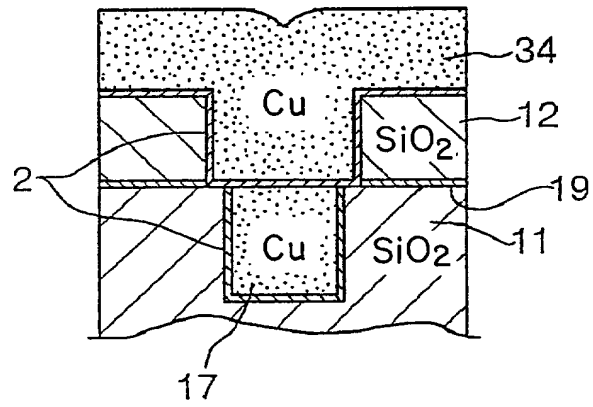


FIG. 3

(a)



(b)



(c)

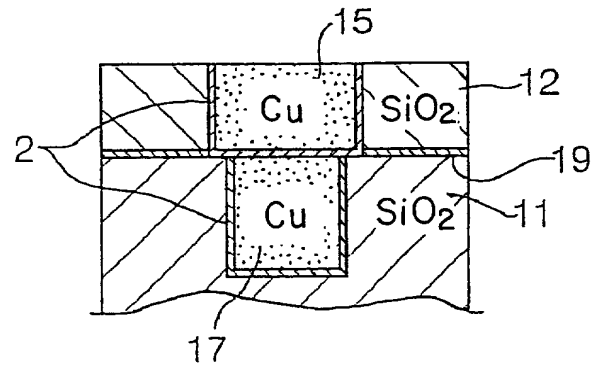


FIG. 4

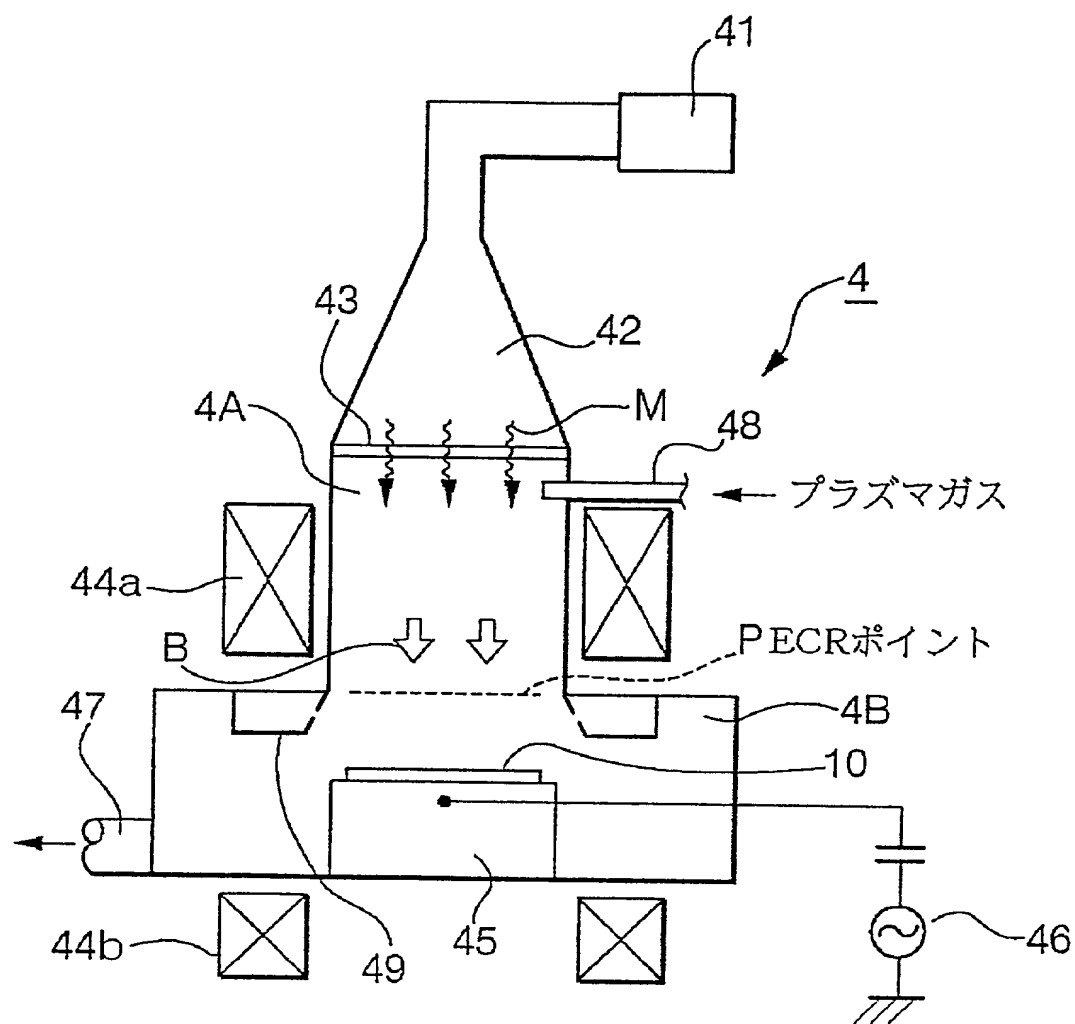


FIG. 5

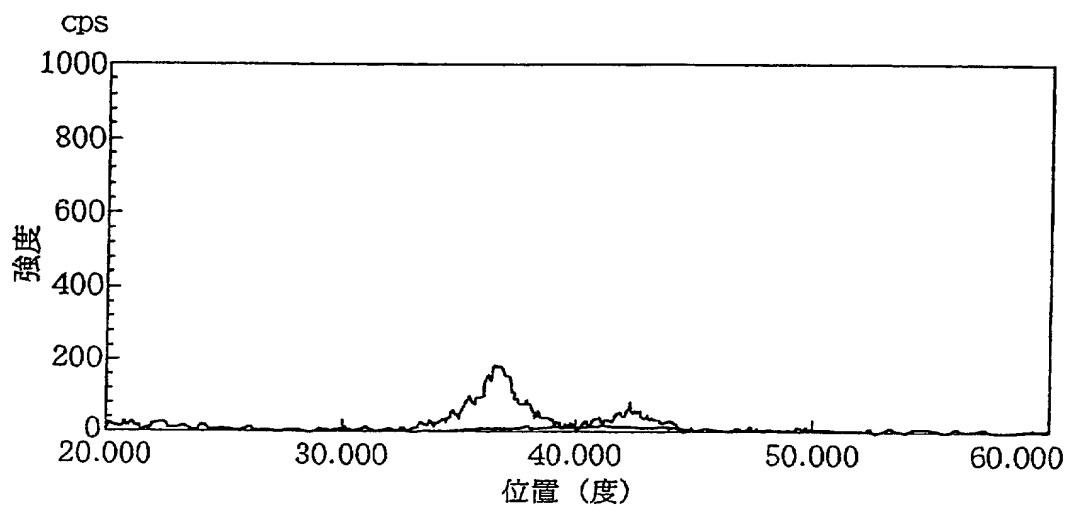


FIG. 6

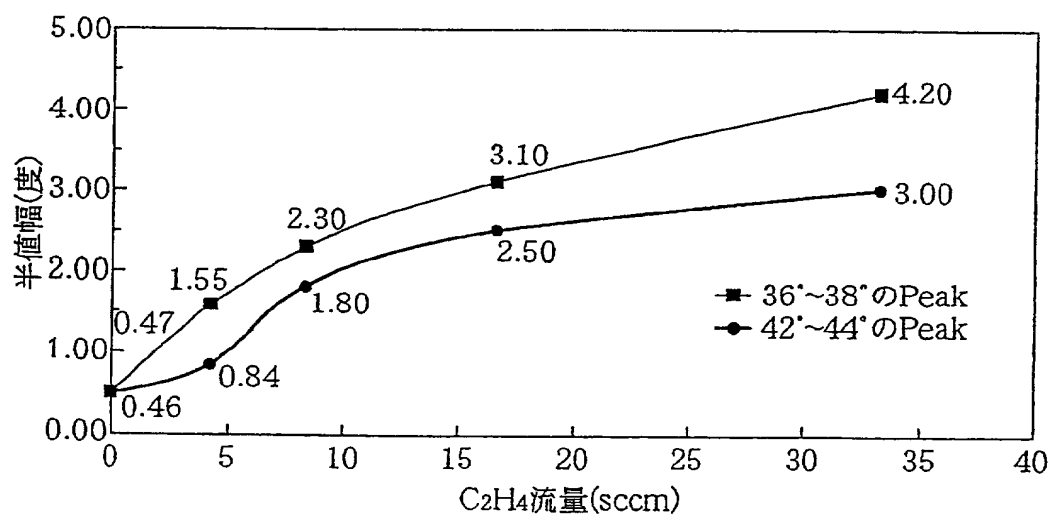


FIG. 7

C2H4流量 (SCCM)	半値幅		Cuに対する バリア性
	第1のピーク	第2のピーク	
0	0.46	0.47	○
4.2	1.55	0.84	○
8.3	2.30	1.80	○
16.7	3.10	2.50	△
33.3	4.20	3.00	×

FIG. 8

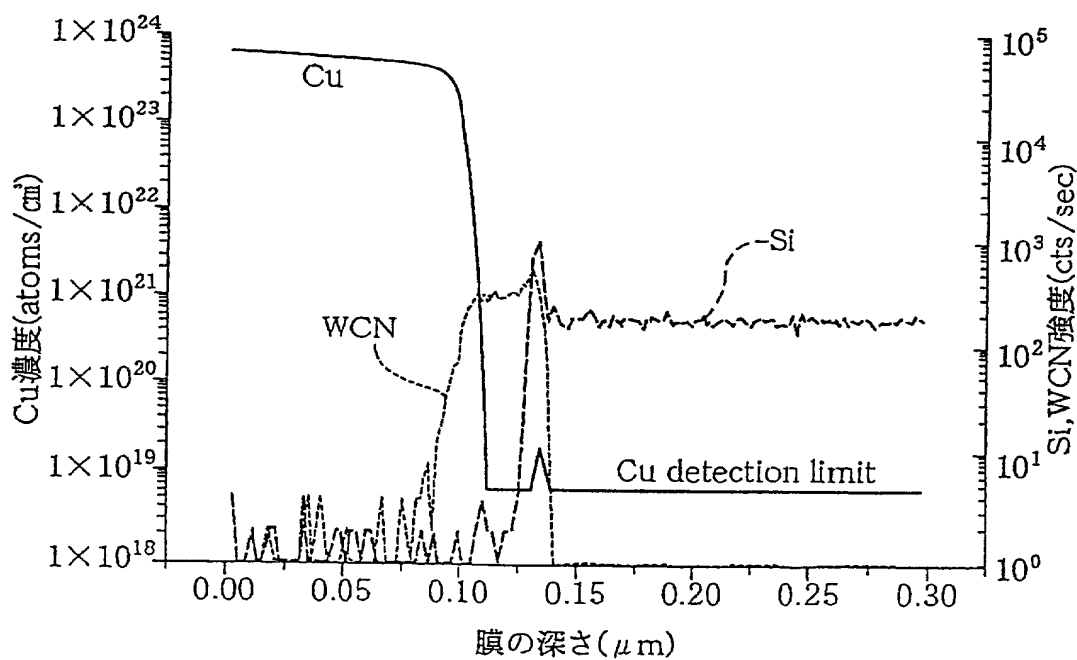
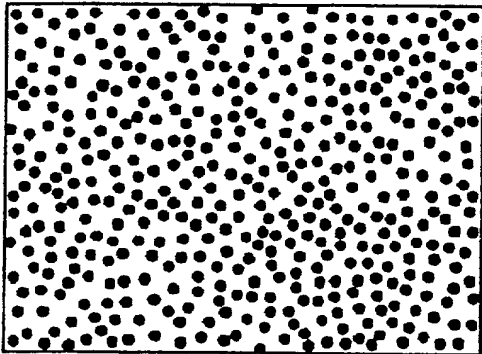
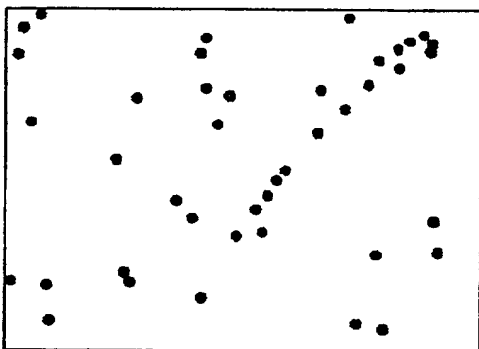


FIG. 9

(a)



(b)



(c)

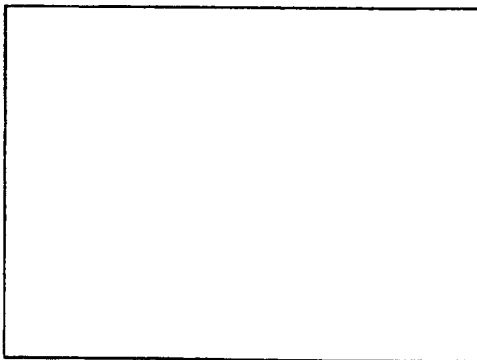


FIG. 10

09657055.090700

ガス種	半値幅		Cuに対する バリア性
	第1のピーク	第2のピーク	
C ₂ H ₄	2.3	1.8	○
C ₂ H ₆	3.2	2.6	△
C ₂ H ₂	1.9	1.6	○

FIG. 11

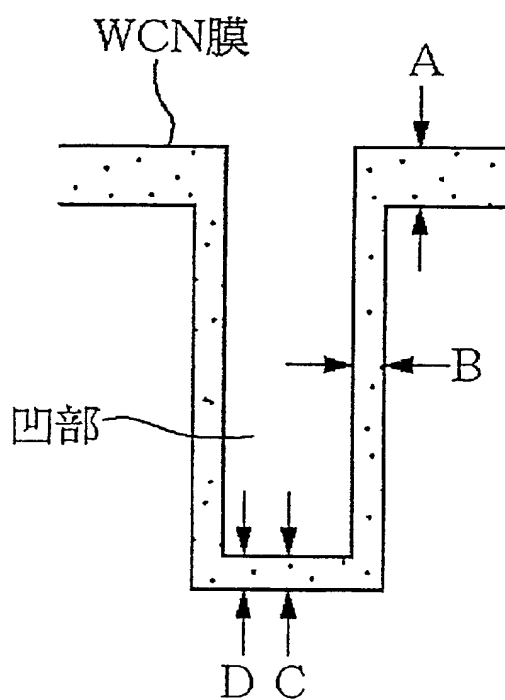


FIG. 12

	カバレッジ(%)		
	B/A	C/A	D/A
WCN	20	32	28
WN	16	24	20

FIG. 13

	密着力(kpsi)	
	SiO ₂	SiN
WCN	4.5	4.2
WN	2.3	1.8

FIG. 14

FIG. 15

12 / 15

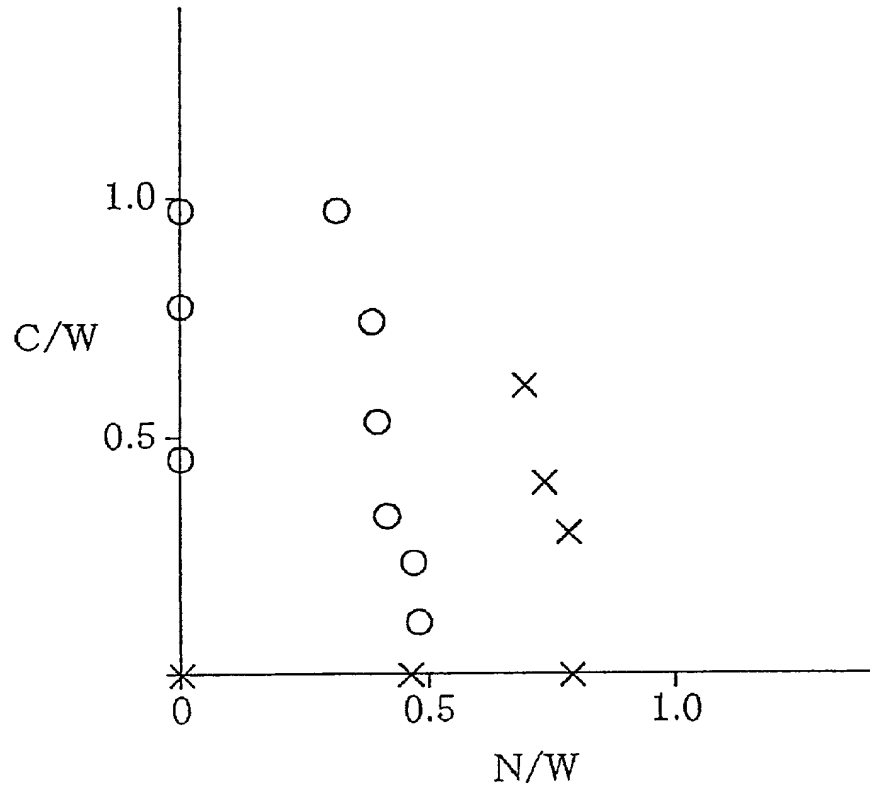


FIG. 16

CF ₄	A部	B部	C部	D部
0sccm	100%	16%	24%	20%
4.2sccm	100%	23%	36%	30%
8.3sccm	100%	27%	40%	34%
16.7sccm	100%	32%	45%	38%
C ₂ H ₄				
8.3sccm	100%	20%	32%	28%

FIG. 17

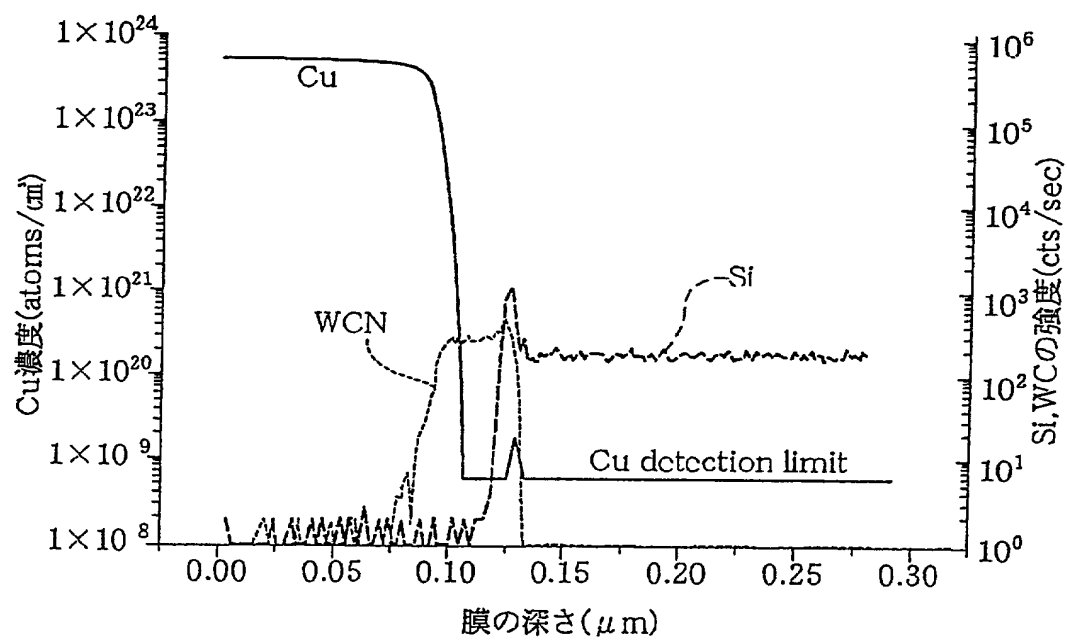


FIG. 18

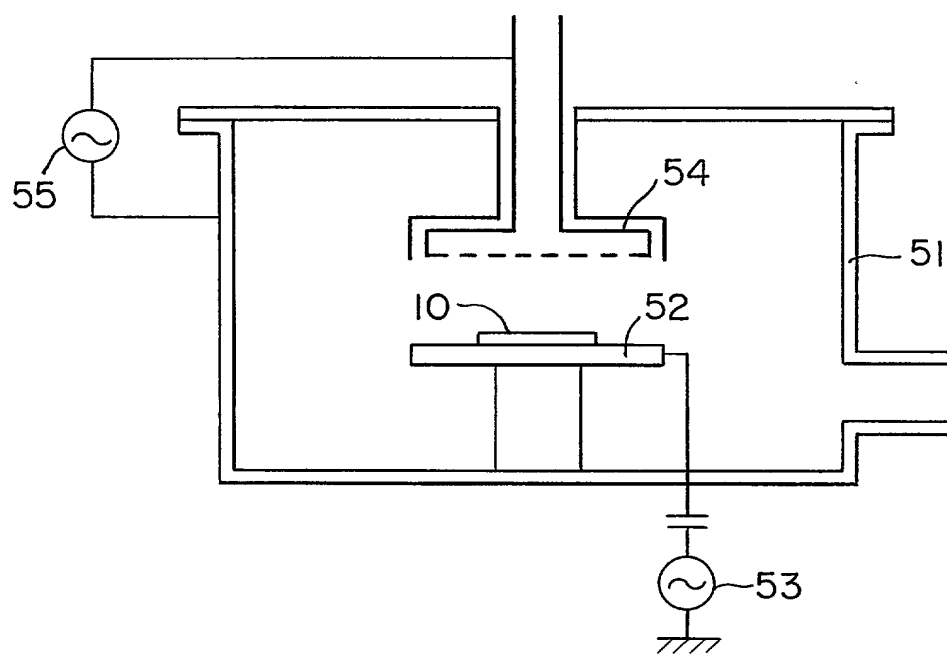


FIG. 19

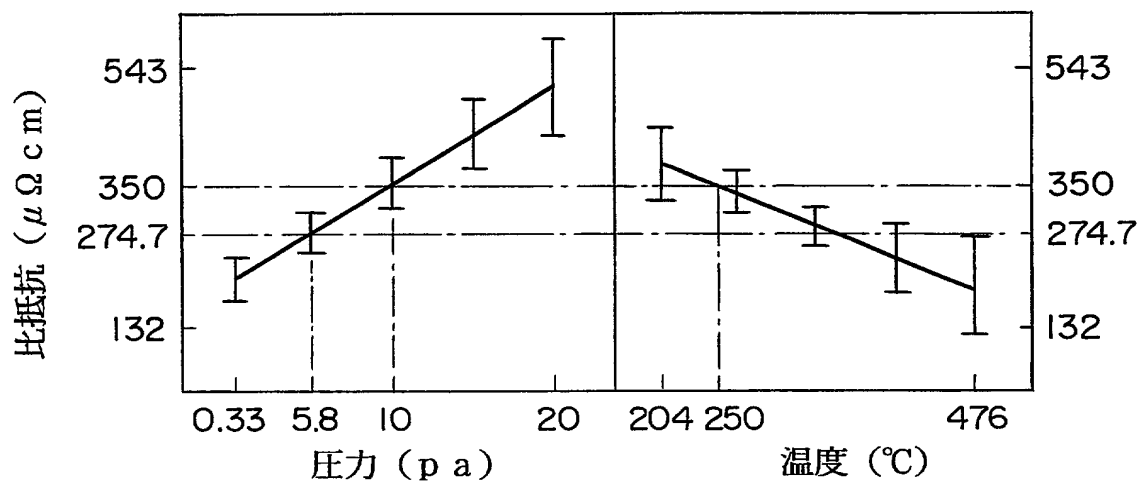


FIG. 20

比抵抗 ($\mu\Omega \text{ cm}$)	半 値 幅	
	第1のピーク	第2のピーク
189	1.62	0.91
275	2.31	1.65
347	3.05	2.39
420	4.02	2.98
491	4.78	3.52

FIG. 21

Attorney's Ref. No.:**Declaration and Power of Attorney For Patent Application**

特許出願宣言書及び委任状

Japanese Language Declaration

日本語宣言書

私は、以下に記名された発明者として、ここに下記の通り宣言する:

私の住所、郵便の宛先そして国籍は、私の氏名の後に記載された通りである。

下記の名称の発明について特許請求範囲に記載され、且つ特許が求められている発明主題に関して、私が最初、最先且つ唯一の発明者である（唯一の氏名が記載されている場合）か、或いは最初、最先且つ共同発明者である（複数の氏名が記載されている場合）と信じている。

半導体装置及びその製造方法

上記発明の明細書はここに添付されているが、下記の欄がチェックされている場合は、この限りでない:

☐ _____に提出され、米国出願番号または特許協定条約 国際出願番号を _____ とし、(該当する場合) _____ に訂正されました。

私は、上記の補正書によって補正された、特許請求範囲を含む上記明細書を検討し、且つ内容を理解していることをここに表明する。

私は、連邦規則法典第37編規則1.56に定義されている、特許性について重要な情報を開示する義務があることを認める。

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MAKING IT

the specification of which is attached hereto unless the following box is checked:

☒ was filed on March 17, 2000 as United States Application Number or PCT International Application Number PCT/JP00/01664 and was amended on (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56.

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.4 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, DC 20231

Japanese Language Declaration

(日本語宣言書)

私は、ここに、以下に記載した外国での特許出願または発明者証の出願、或いは米国以外の少なくとも一国を指定している米国法典第35編第365条(a)によるPCT国際出願について、同第119条(a)-(d)項又は第365条(b)項に基づいて優先権を主張するとともに、優先権を主張する本出願の出願日よりも前の出願日を有する外国での特許出願または発明者証の出願、或いはPCT国際出願については、いかなる出願も、下記の枠内をチェックすることにより示した。

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, Section 119 (a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or 365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application(s)

外国での先行出願

Priority Not Claimed

優先権主張なし

<u>1999-76224</u>	<u>Japan</u>	<u>19/March/1999</u>	<input type="checkbox"/>
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year Filed)	
(番号)	(国名)	(出願年月日)	
<u> </u>	<u>Japan</u>	<u> </u>	<input type="checkbox"/>
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year Filed)	
(番号)	(国名)	(出願年月日)	

私は、ここに、下記のいかなる米国仮特許出願についても、その米国法典第35編119条(e)項の利益を主張する。

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 119 (e) of any United States provisional application(s) listed below.

<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>
(Application No.)	(Filing Date)	(Application No.)	(Filing Date)
(出願番号)	(出願日)	(出願番号)	(出願日)

私は、ここに、下記のいかなる米国出願についても、その米国法典第35編第120条に基づく利益を主張し、又米国を指定するいかなるPCT国際出願についても、その同第365条(c)に基づく利益を主張する。また、本出願の各特許請求の範囲の主題が米国法典第35編第112条第1段に規定された態様で、先行する米国特許出願又はPCT国際出願に開示されていない場合においては、その先行出願の出願日と本国内出願日またはPCT国際出願日との間の期間中に入手された情報で、連邦規則法典第37編規則1.56に定義された特許性に関わる重要な情報について開示義務があることを承認する。

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 120 of any United States application(s), or 365 (c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, Section 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of application:

<u>PCT/JP00/01664</u>	<u>March 17, 2000</u>	<u>Pending</u>
(Application No.)	(Filing Date)	(Status: Patented, Pending, Abandoned)
(出願番号)	(出願日)	(現況: 特許許可済、係属中、放棄済)
<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>
(Application No.)	(Filing Date)	(Status: Patented, Pending, Abandoned)
(出願番号)	(出願日)	(現況: 特許許可済、係属中、放棄済)

私は、ここに表明された私自身の知識に係わる陳述が真実であり、且つ情報と信ずることに基づく陳述が、真実であると信じられることを宣言し、さらに、故意に虚偽の陳述などを行った場合は、米国法典第18編第1001条に基づき、罰金または拘禁、若しくはその両方により処罰され、またそのような故意による虚偽の陳述は、本出願またはそれに対して発行されるいかなる特許も、その有効性に問題が生ずることを理解した上で陳述が行われたことを、ここに宣言する。

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Japanese Language Declaration

(日本語宣言書)

委任状： 私は本出願を審査する手続を行い、且つ米国特許商標庁との全ての業務を遂行するために、記名された発明者として、下記の弁護士及び／または弁理士を任命する。(氏名及び登録番号を記載すること)

Douglas B. Henderson, Reg. 20,291; Ford F. Farabow, Jr., Reg. 20,630; Arthur S. Garrett, Reg. 20,338; Donald R. Dunner, Reg. 19,073; Brian G. Brunsvold, Reg. 22,593; Tipton D. Jennings, IV, Reg. 20,645; Jerry D. Voight, Reg. 23,020; Laurence R. Hefter, Reg. 20,827; Kenneth E. Payne, Reg. 23,098; Herbert H. Mintz, Reg. 26,691; C. Larry O'Rourke, Reg. 26,014;

Albert J. Santorelli, Reg. 22,610; Michael C. Elmer, Reg. 25,857; Richard H. Smith, Reg. 20,609; Stephen L. Peterson, Reg. 26,325; John M. Romary, Reg. 26,331; Bruce C. Zotter, Reg. 27,680; Dennis P. O'Reilly, Reg. 27,932; Allen M. Sokal, Reg. 26,695; Robert D. Bajefsky, Reg. 25,387; Richard L. Stroup, Reg. 28,478;

David W. Hill, Reg. 28,220; Thomas L. Irving, Reg. 28,619; Charles E. Lipsey, Reg. 28,165; Thomas W. Winland, Reg. 27,605; Basil J. Lewis, Reg. 28,818; Martin I. Fuchs, Reg. 28,508; E. Robert Yoches, Reg. 30,120; Barry W. Graham, Reg. 29,924; Susan Habeman Griffen, Reg. 30,907; Richard B. Racine, Reg. 30,415; Thomas H. Jenkins, Reg. 30,857;

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith. (list name and registration number)

Robert E. Converse, Jr., Reg. 27,432; Clair X. Mullen, Jr., Reg. 20,348; Christopher P. Foley, Reg. 31,354; John C. Paul, Reg. 30,413; Roger D. Taylor, Reg. 28,992; David M. Kelly, Reg. 30,953; Kenneth J. Meyers, Reg. 25,146; Carol P. Einaudi, Reg. 32,220; Walter Y. Boyd, Jr., 31,738; Steven M. Anzalone, Reg. 32,095; Jean B. Fordis, Reg. 32,984; Barbara C. McCurdy, Reg. 32,120; James K. Hammond, Reg. 31,964; Richard V. Burgujian, Reg. 31,744; J. Michael Jakes, Reg. 32,824; Dirk D. Thomas, Reg. 32,600; Thomas W. Banks, Reg. 32,719; Christopher P. Isaac, Reg. 32,616; Bryan C. Diner, Reg. 32,409; M. Paul Barker, Reg. 32,013; Andrew Chanho Sonu, Reg. 33, 457; David S. Forman, Reg. 33,694; Vincent P. Kovalick, Reg. 32,867; James W. Edmondson, Reg. 33,871; Michael R. McGurk, Reg. 32,045; Joann M. Neth, Reg. 33,751; Cheri M. Taylor, Reg. 33,216; Charles E. Van Horn, Reg. 40,266; Linda A. Wadler, Reg. 33,218; Jeffrey A. Berkowitz, Reg. 36,743; Michael R. Kelly, Reg. 33,921; James B. monroe, Reg. 33,971

書類送付先：

Send Correspondence to:

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.
1300 I Street, N. W. Washington, D.C.
20005-3315 U. S. A.

直接電話連絡先： (名前及び電話番号)

Direct Telephone Calls to: (name and telephone number)

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.
(202) 408-4000

唯一または第一発明者名

Full name of sole or first inventor

吹上紀明

Noriaki FUKIAGE

発明者の署名

日付

Inventor's signature

Date

Noriaki Fukiage

Aug. 21, 2000

住所

Residence

日本国, _____

Tama-Shi, Tokyo-To, Japan

国籍

Citizenship

日本

Japan

私書箱

Post Office Address

A-103, Sakuragaoka-Ryo, 1-56-1, Sakuragaoka, Tama-Shi, Tokyo-To, Japan

第二共同発明者

Full name of second joint inventor, if any

第二共同発明者の署名

日付

Second inventor's signature

Date

住所

Residence

日本国, _____

, Japan

国籍

Citizenship

日本

Japan

私書箱

Post Office Address

(第三以降の共同発明者についても同様に記載し、署名をすること)

(Supply similar information and signature for third and subsequent joint inventors.)